ACTAS DEL IX CONGRESO IBEROAMERICANO DE CATALISIS. I VOLUMEN. LISBOA.PORTUGAL. 1984. PAGS: 319-328.

ESTUDIOS DE ESPECTROSCOPIA DE IR Y DE ESPECTROMETRIA DE MASAS EN LAS ZEOLITAS NH_4-Y y NH_4Cs-Y.

MANFRED HUNGER, ANTONIO MARTINEZ, JOSE BRITO, HUGO ESPAILLAT y ANDRES CORREA.
Departamento de Física y Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas 1020A, A.P. 21201, Venezuela.

RESUMEN

Estudios de las zeolitas NH_4-Y y NH_4Cs-Y a través de la espectrometría de masas han permitido comprobar tres sitios de ubicación del ión amonio en la superjaula; formando desde un ión anhidro hasta un ión ampliamente rodeado de agua y por lo menos un sitio localizado en la unidad sodalítica, cuyo ión amonio está ligado con una sola molécula de agua. Mediante la espectroscopía de infrarrojo, se han encontrado desplazamientos típicos de las bandas de absorción del NH_4^+ que demuestran la existencia de puentes de hidrógeno entre los iones amonio y la red zeolítica y el agua. Estos puentes levantan la degeneración de las vibraciones del NH_4^+ y favorecen el cambio del momento dipolar eléctrico estático de dicho ión.

ABSTRACT

On NH_4-Y and NH_4Cs-Y zeolites mass spectrometric studies proved that there are three sites of ammonium ions in the supercage forming a widely water surrounded complex till an anhidrous ion and at least one site in the sodalitic unit with an one water molecule bounded ammonium ion. Using infrared spectroscopy tipical displacements of the NH_4^+ absorption bands were found which confirmed hydrogen bridges between the ammonium ion and the water molecules and also the zeolite frame work. These hydrogen bridges cancel the degeneration of the free ammonium ion vibration and promote the change of the static electrical dipole moment of the ammonium ion.

INTRODUCCION

La zeolita NH_4-Y es un aluminosilicato producido generalmente a partir de la zeolita Na-Y sustituyendo parcial o completamente el ión de sodio por el de amonio. Mientras que la distribución del ión sodio en la red zeolítica es en gran parte conocida para las zeolitas faujasíticas (1), la ubicación del ión amonio en la estructura cristalina está todavía en discusión. No obstante, existen estudios sobre la decationización de la zeolita Y, y particularmente sobre la variación de las bandas de

infrarrojo del ión amonio junto con el espectro total de la muestra zeolítica, mediante la técnica simple de trasmisión en función de la temperatura (2), la cual no pueden dar informaciones detalladas sobre las vibraciones del ión amonio, sino en el mejor caso una indicación global sobre su temperatura de descomposición. Más específicas son las mediciones por medio del análisis térmico diferencial (3), encontrándose una temperatura característica de destrucción del ión amonio ubicado en la unidad sodalítica y un rango de temperatura amplio para la descomposición del NH_4^+ localizado en la superjaula. Lamentablemente, la desorción del agua y de la del ión amonio no pueden ser separados mediante esta técnica.

PARTE EXPERIMENTAL

La materia prima utilizada para la preparación de las muestras de este estudio fue la zeolita Na-Y de la Casa Unión-Carbide con una relación Si/Al de 2,5. El intercambio del ión de sodio por el de amonio se realizó una vez a una temperatura de 80°C para lograr un intercambio de 64% (4) y varias veces a 97°C para lograr un intercambio de 94% (3). Para eliminar restos de la solución de intercambio las muestras fueron lavadas cuidadosamente con agua tripledestilada. El intercambio posterior con cesio en la muestra a 94% se procesó a una temperatura de 60°C.

Para observar la desorción térmica del agua y del amoníaco se utilizó una cantidad de 0,2 gramos de zeolita aproximadamente. El espectro de masa se registró con el modelo QUADRUVAC Q 200 de la Casa Leybold-Heraeus. La presión en la cámara de ionización fue de $2x10^{-4}$Torr y la presión por encima de las muestras de $4x10^{-2}$Torr aproximadamente. El calentamiento de la muestra fue en forma escalonada. El aumento de la presión de los gases desorbidos se determinó repetidamente en función del tiempo hasta que el espectro correspondiente fue estable, lo cual sucedió después de 30 minutos aproximadamente.

Los espectros de infrarrojo fueron medidos mediante el modelo 267 de la Casa Perkin Elmer. Las muestras utilizadas podían ser calentadas desde la temperatura ambiente hasta 450°C bajo un vacío hasta 10^{-4}Torr. El espesor de las muestras fue de 5 a 10 μ, es decir del orden de magnitud del diámetro de los cristales zeolíticos. Se aplicó el método de compensación para suprimir tanto el espectro zeolítico como el del agua adsorbida, y de tal forma de obtener solamente el espectro del ión amonio.

RESULTADOS

Las figuras 1 y 2 presentan las curvas de desorción del agua y del amoníaco en función de la temperatura de las muestras utilizadas, señalando una clara estructuración específica. Los máximos típicos de los diferentes picos de desorción están anotadas en el cuadro 1. Su error de medición es del orden de magnitud de 10%.

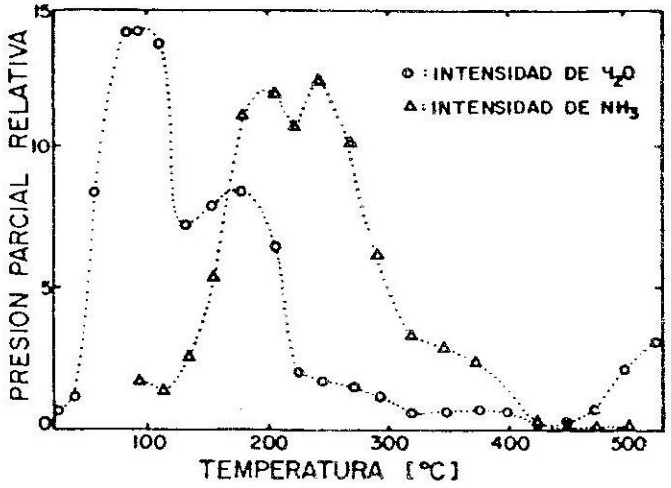

Fig. 1. Curva de desorción térmica de la zeolita NH_4-Y.

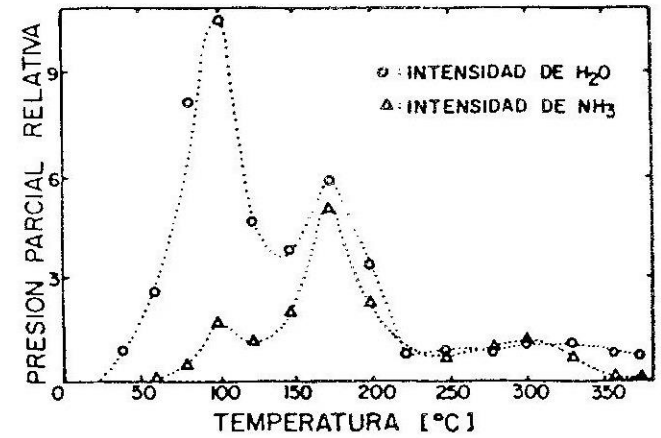

Fig. 2. Curva de desorción térmica de la zeolita NH_4Cs-Y.

Cuadro 1

Temperatura de los máximos en las curvas de desorción térmica

Muestra	Presión de trabajo mmHg	Gas desorbido	Temperatura de los máximos de desorción °C				
I: NH_4-Y	$2x10^{-1}$	H_2O	100	180	260	370	550
		NH_3	100	190	250	360	
II: NH_4Cs-Y	$4x10^{-2}$	H_2O	100	170	315		
		NH_3	100	170	300		

Cuadro 2

Posición de los máximos de las bandas de absorción del ión amonio

Número del espectro	Sustancia	Presión de preparación mmHg	Rango de temperatura °C	Bandas observadas cm^{-1}			
I	NH_4-Y	$4x10^{-2}$	25-125	3130	3000	2840	1450
II			150-230	2970	2920	2840	1450
III	NH_4Cs-Y	$2x10^{-4}$	130-200	3110	2900	2840	estructurada
IV			220-450	2950	2900	2840	--
	NH_4^+ no perturbado (5)			3134			1397

En las figuras 3 y 4 están reproducidos los espectros de transmisión obtenidos del ión amonio medidos bajo una presión de $4x10^{-2}$Torr y $4x10^{-4}$Torr respectivamente. En la muestra I, intercambiada a 64%, se pueden distinguir fácilmente dos diferentes tipos de espectros de infrarrojo en el rango de 3000 cm^{-1}: uno intenso y ancho a bajas temperaturas, y otro débil y estrecho a temperaturas por encima de 200°C. La absorción cerca de 1450 cm^{-1} muestra claramente una sola banda con muy poca estructuración. En la muestra II, intercambiada al 94% y posteriormente con cesio, se puede detectar adicionalmente un espectro de ancho e intensidad mediano en el rango de temperatura intermedio, es decir, entre 130°C y 200°C. El espectro correspondiente en el rango de 1450 cm^{-1} es más ancho que el de la muestra I y presenta una cierta estructuración aunque no bien resuelta. Las posiciones de los máximos de las bandas

identificables están señaladas en el cuadro II.

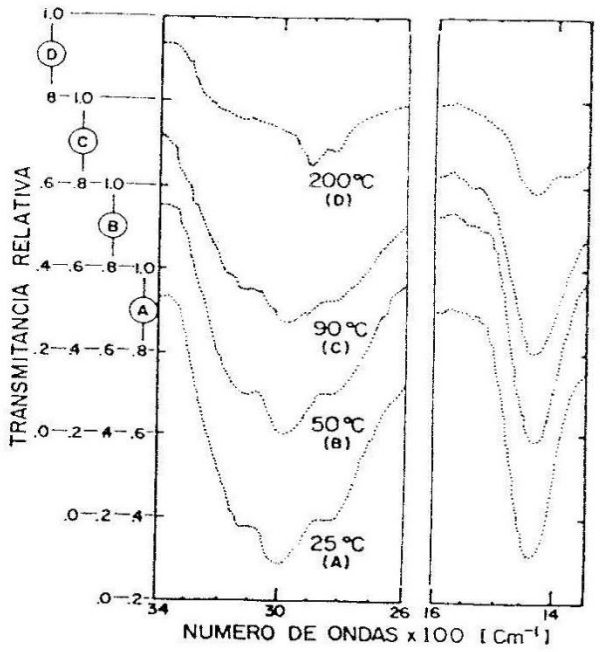

Fig. 3. Espectros de absorción de la zeolita NH_4-Y para diferentes temperaturas, medidos con una presión de $4x10^{-2}$Torr por encima de la muestra.

DISCUSION

1) Espectros de masas

La visible estructuración de las curvas de desorción obtenidas lleva a postular, que tanto los iones amonio como también las moléculas de agua están localizados en varios sitios distinguibles en las zeolitas diferentemente intercambiadas. Comparando los rangos típicos de temperatura de los picos de desorción para las muestras I y II, se observa inmediatamente las coincidencias siguientes:

a) En el rango de temperatura entre 25°C y 120°C se detecta casi exclusivamente una desorción de agua que puede ser explicada por moléculas que provienen de la supejaula de la zeolita (4). La pequeña desorción del amoníaco observada indica la

existencia del ión amonio en la misma superjaula rodeada predominantemente por moléculas de agua.

b) En el rango medio de la temperatura entre 120°C y 500°C se observa en ambas muestras un comportamiento térmico parecido entre la desorción del agua y la del amoníaco, aunque los espectros de desorción no concuerdan completamente. Por lo tanto, hay que concluir, que la técnica utilizada permite distinguir en la muestra II dos sitios diferentes de ubicación del ión amonio en la unidad sodalítica y en la muestra I tres sitios distintos en la superjaula de la zeolita Y.

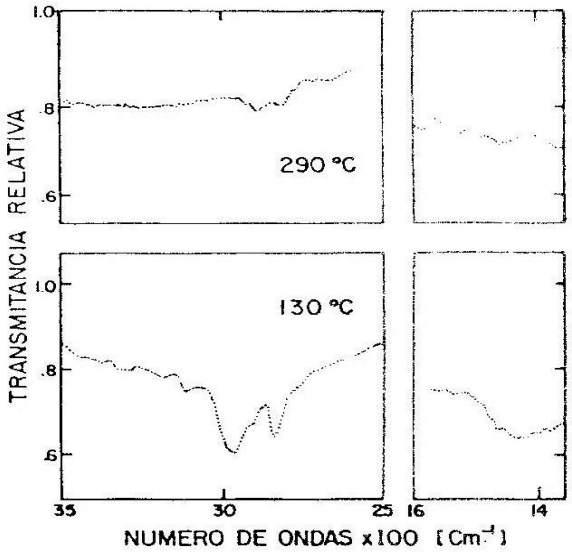

Fig. 4. Espectros de absorción de la zeolita NH_4Cs-Y para diferentes temperaturas medidos con una presión de $2x10^{-4}$Torr por encima de la muestra.

En la muestra II, intercambiada con cesio, la descomposición del ión amonio en la unidad sodalítica a 170°C está acompañada con una desorción simultánea de una molécula de agua aproximadamente. Tomando en cuenta la coincidencia de los procesos de desorción y, además, la pequeña concentración de agua existente en el octaedro truncado (6) hay que suponer que en la unidad sodalítica el ión amonio interactúa en promedio con una sola molécula de agua en su alrededor.

La concordancia solamente parcial entre las curvas de desorción del agua y del amoníaco en el rango de temperatura entre 220°C y 370°C, hace difícil evaluar si la descomposición del ión amonio ha terminado antes de gasificar todas las moléculas de

agua en la unidad sodalítica o si dos procesos independientes causan la discrepancia medida.

En la muestra I la concordancia de las curvas de desorción del agua y del ión amonio se refiere únicamente a los rangos de temperatura, en los cuales los picos de desorción se manifiestan, pero no a las intensidades de ellos. La relación entre la cantidad de agua desorbida y la del amoníaco liberado disminuye notablemente al cambiar de los sitios menos estables a los más estables térmicamente, para finalmente producir iones amonio localizados en la superjaula con casi ninguna interacción con moléculas de agua cercanas.

c) La desorción del agua por encima de 500°C se puede interpretar fácilmente por la deshidroxilación de la estructura cristalina zeolítica.

Resumiendo lo arriba expuesto se puede decir, que el ión amonio puede ser localizado en diferentes sitios tanto en la superjaula de la zeolita Y como también en la unidad sodalítica, donde una temperatura de desorción típica caracteriza siempre su ubicación. Además, el número de moléculas de agua que rodean al ión amonio y que depende de las condiciones del pretratamiento y de la temperatura de la muestra, cubre todas las formas posibles entre el estado de un ión amonio envuelto completamente por moléculas de agua y un ión anhidro ligado solamente con la superficie de la estructura cristalina de la red zeolítica. Los diversos sitios del ión amonio se distinguen por los diferentes números promedio de las moléculas de agua acopladas.

2) Espectroscopía de transición de infrarrojo.

El cuadro II permite fácilmente comparar las energías de vibración de las diferentes bandas de absorción observadas con datos publicados para el ión amonio no perturbado (5). Se observa inmediatamente que el estudio realizado, las vibraciones predominantemente de deformación aumentan su número de ondas por 50 cm^{-1} aproximadamente, es decir, de 1397 cm^{-1} a 1450 cm^{-1}, y las vibraciones preponderantemente de estiramiento disminuyen su número de ondas hasta 300 cm^{-1} aproximadamente, es decir, de 3134 cm^{-1} a 2840 cm^{-1}. Estos desplazamientos a mayor y menor energía de las vibraciones correspondientes y, además, el hecho de que la magnitud del desplazamiento de las vibraciones de estiramiento es mayor que la de las vibraciones de deformación, confirman la existencia de puentes de hidrógeno (7) entre los protones del ión NH_4^+ y su ambiente, los cuales pueden formarse fácilmente entre los protones del ión amonio y los oxígenos en su alrededor, es decir, de la red zeolítica y de las moléculas de agua.

Las dos vibraciones activas en infrarrojo del ión amonio no perturbado son triple-degeneradas y hacen esperar una sola banda de absorción para cada una de ellas. Sin embargo, los espectros registrados en la región de 3000 cm^{-1} y también en parte en la región de 1450 cm^{-1} muestran claramente una estructuración que permite suponer la existencia de varios tripletes de bandas superpuestas. Los cuatro conjuntos de bandas detectados en este estudio están enumerados en el cuadro II. Su forma de presentación depende de la muestra usada y de la temperatura de ella. Tomando en cuenta los

diferentes tipos de interacción del ión amonio con su alrededor en ambas muestras investigadas, es posible asignar los cuatro conjuntos de bandas a los modelos siguientes de acoplamiento:

Espectro I: ión amonio ubicado en la superjaula y rodeado con un número notable de moléculas de agua.

Espectro II: ión amonio localizado en la superjaula con prácticamente ninguna interacción con agua.

Espectro III: ión amonio ubicado en la unidad sodalítica y ligado con una sola molécula de agua.

Espectro IV: ión amonio poco definido, probablemente fijado en la unidad sodalítica con posiblemente ningún acoplamiento con el agua.

En las figuras 3 y 4 se pueden comprobar fácilmente que todos los espectros registrados pueden estar compuestos de un número fijo de bandas cuyas formas y presentaciones dependen de las condiciones experimentales, pero cuyo número para todos los conjuntos siempre es tres. Este hecho hace pensar que los puentes de hidrógeno que acoplan el ión amonio a su ambiente, levantan la triple degeneración de las vibraciones activas en infrarrojo del ión amonio no perturbado y rompen, además, la simetría originalmente presente. Para el ión de amonio rodeado ampliamente con moléculas de agua, se observa, por ejemplo, en la región de 3000 cm^{-1} de la muestra I una separación del espectro de tres bandas de casi igual intensidad y con un ancho medio de 250 cm^{-1} aproximadamente (ver figura 5), dando más o menos la misma fuerza de oscilación a todos los tres modos de vibración ahora no degenerados. La subdivisión análoga de la banda cerca de 1450 cm^{-1} no pudo ser resuelta en el experimento, probablemente por el menor desplazamiento de los modos de la vibración de deformación. Características similares a las anteriormente mencionadas se encuentran aparentemente en el ión anhídro, aunque en este caso las fuerzas de oscilación de las tres bandas no son más comparables en su intensidad y en el ancho de las bandas. Algo diferente se presenta en el caso del ión amonio ubicado en la unidad sodalítica y unido con una única molécula de agua. Aquí, la intensa banda central con sus débiles bandas colaterales sugiere que la forma del acoplamiento del ión amonio a la red zeolítica y al agua favorece solamente uno de los modos vibracionales de estiramiento. La múltiple estructuración de la absorción en la región de 1450 cm^{-1} indica, además, que también las vibraciones de deformación muestran, en principio, una separación de sus modos de oscilación que por falta de una intensidad suficiente no puede ser analizada satisfactoriamente.

Una información adicional se obtiene sobre la actuación del agua con el ión amonio, si se evalúa la intensidad de la banda de absorción en función de la concentración del agua existente en la muestra. Para eso, en la figura 6 está graficada la absorbancia de la banda cerca de 3000 cm^{-1} con la temperatura de la muestra. Tomando en cuenta que la intensidad de las bandas de absorción es proporcional al cuadrado de la derivada del momento dipolar eléctrico estático de la molécula vibrante, hay que concluir que el agua acoplada facilita variar las distancias entre los centros

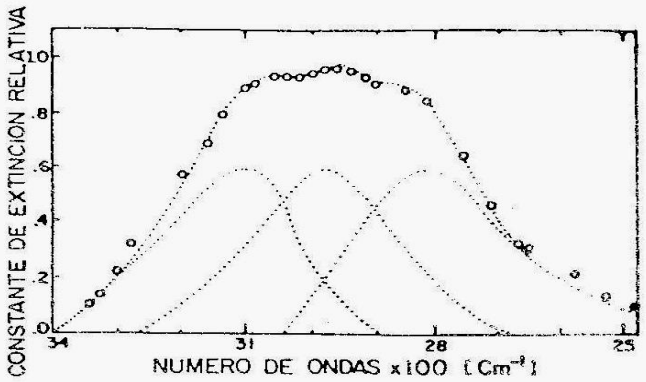

Fig. 5. Constante de extinción molar en función del número de onda para la zeolita NH_4-Y.

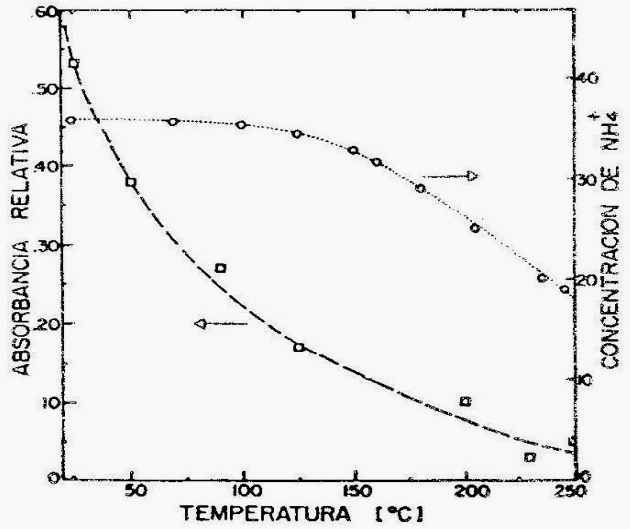

Fig. 6. Dependencia de la absorbancia con la temperatura y de la concentración relativa del ión amonio para la zeolita NH_4-Y.

de las cargas eléctricas del ión amonio y contribuye a aumentar las intensidades de las bandas de absorción. En el caso de que solamente una molécula de agua esté ligada al ión amonio, no puede excluir que este acoplamiento produzca una deformación unilateral del ión y con eso, eventualmente, beneficia solamente uno de los modos posibles de vibración de la molécula.

AGRADECIMIENTO

Los autores quieren expresar sus más expresivas gracias al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la U.C.V. por su apoyo económico para la realización de este proyecto.

BIBLIOGRAFIA

1. Pfeifer, H., Kristall und Technik, 11, 577 (1976).
   Beagley, B., Dwyer, J. y Ibrahim, T.K., J.C.S. Chem. Comm. 433 (1978).
2. Zhdanov, S.P., Kiselev, A.V., Lygvin, V.I. y Titova, I., Zh. fiz. khim., 38, 2408 (1964) y 39, 2554 (1965).
3. Chu, P., J. Catalysis, 43, 346 (1976).
4. Katan, L., Trabajo de Ascenso, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, U.C.V. (1976).
5. Herzberg, G.H., "Infrared and Raman Spectra of Polyatomoc Molecules", D. van Norstrand Company Inc., 1966.
6. Basler, W.D., Lechert, H. y Kacirek, H., Z. Naturforschg. 80, 451 (1976).
7. Volkmann, H., "Handbuch der Infrarotspektroskopie", Verlag Chemie, 1972.